ÜBER DAS SPRATZEN DER SAUREN VANADATE EINWERTIGER METALLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT II. SEKTION

DER

KGL. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNCHEN

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

VORGELEGT

AM 16. JANUAR 1907

VON

HANS MURSCHHAUSER

AUS MÜNCHEN.

REFERENT: GEHEIMRAT PROF. DR. A. VON BAEYER.

LEIPZIG
DRUCK VON METZGER & WITTIG
1907.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Königl. Universität München unter Leitung des verstorbenen Herrn Obermedizinalrates Prof. Dr. Hilger begonnen und unter Leitung des Herrn Geheimrates Prof. Dr. Theodor Paul zu Ende geführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf von Baeyer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Theodor Paul meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ganz besonderen Dank schulde ich

Herrn Privatdozent Dr. **WILHELM PRANDTL,**

für die freundlichen Ratschläge, für die liebenswürdige Unterstützung bei der Kontrolle meiner Berechnungen, sowie für das mir erwiesene Wohlwollen.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548322_0047

Einleitung.

Gelegentlich einer Arbeit über die Trennung von Vanadinsäure und Phosphorsäure beobachtete W. PRANDTL,[1] dafs eine Schmelze von reinem Vanadinpentoxyd und Natriumphosphat unter lebhafter Sauerstoffentwickelung erstarrte. Beim Behandeln der Schmelze mit heifsem ammoniakalischen Wasser hinterblieben reichliche Mengen eines grauschwarzen krystallinischen Pulvers, das zweifellos eine niedrigere Oxydationsstufe des Vanadins enthielt, sich aber gegen Lösungs- und Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, ziemlich widerstandsfähig zeigte. Dieses Pulver besafs die bemerkenswerte Eigenschaft, beim Schmelzen an der Luft (bei Rotglut) Sauerstoff aufzunehmen und ihn beim Erstarren unter lebhaftem Aufschäumen wieder abzugeben, ohne sich dabei irgendwie zu verändern.

Sucht man nach früheren Angaben über diese auffällige Erscheinung, so findet man die erste hierher gehörige Beobachtung, wie in so vielen anderen Fällen, auch in diesem, schon in BERZELIUS' grundlegenden Untersuchungen über das Vanadin. BERZELIUS[2] bemerkt nämlich über die Vanadinsäure: „Schmilzt man die Säure, noch ehe sie vollständig oxydiert ist, so dafs sie also noch Vanadinoxyd enthält, so krystallisiert sie nicht, wie eben erwähnt wurde, sondern im Erstarrungsmoment entstehen darin blumenkohlähnliche Auswüchse, und nach dem Erkalten ist die Masse schwarz. Auch läfst sie nun nicht von dem Tiegel los. Dasselbe Verhalten zeigt die Säure auch, wenn sie Metalloxyde enthält. Durch einen sehr geringen Gehalt von Vanadinoxyd wird die Krystallisation nicht gehindert; allein die Farbe der erstarrten Masse ist alsdann dunkler und ins Violette ziehend".

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 38 (1905), 657.

[2] *Ann. Phys. (Pogg.)* 22 (1831), 9.

Im Jahre 1880 beobachtete HAUTEFEUILLE[1], dafs die sauren Vanadate des Kaliums, Natriums und Lithiums beim Schmelzen an der Luft beträchtliche Mengen von Sauerstoff aufnehmen und beim Erstarren wieder abgeben, indem sie nach Art des Silbers und der Bleiglätte die Erscheinung des Spratzens zeigen. Er fand ferner, dafs die Menge des aufgenommenen und abgegebenen Sauerstoffs je nach der Basis des Vanadats verschieden grofs ist, dafs sie aber bei den Vanadaten der drei genannten Alkalimetalle um so gröfser ist, je saurer das Vanadat. HAUTEFEUILLE beobachtete schliefslich, dafs auch bei der Bildung saurer Vanadate durch Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd, V_2O_5, mit Alkalicarbonaten im Vakuum Sauerstoff entwickelt wird, wenn die Schmelzen langsam erstarren; er bestimmte auch die Sauerstoffmengen, welche ein Gramm Vanadinpentoxyd beim Zusammenschmelzen mit verschiedenen Mengen der Carbonate des Kaliums, Lithiums und Natriums entwickelt, aber über die Herkunft dieses Sauerstoffs gibt er keine klare Auskunft. HAUTEFEUILLE hat offenbar seine Schmelzen nicht weiter untersucht; denn er erwähnt nichts von der Bildung der schwarzen unlöslichen Krystalle, die W. PRANDTL aus den Schmelzen erhalten. Dagegen beobachtete RAMMELSBERG[2] beim Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd und Lithiumcarbonat einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Rückstand, der aus mikroskopischen Krystallen bestand und nur eine Spur Lithium, aber Vanadintetroxyd (V_2O_4) und Vanadinpentoxyd enthielt. RAMMELSBERG betrachtete diese Verbindung als $V_2O_5.V_2O_4$. Von einer Sauerstoffentwickelung beim Erstarren seiner Schmelze erwähnt RAMMELSBERG nichts, obwohl sie zweifellos eintrat. Er nahm vielmehr an, dafs die Bildung der Substanz durch die Verwendung tetroxydhaltiger Vanadinsäure bedingt war.

Die eingangs zitierte Untersuchung W. PRANDTLS hatte folgendes Ergebnis: Wenn man Vanadinpentoxyd mit soviel Alkalicarbonat oder -Phosphat zusammenschmilzt, dafs das Verhältnis $Me_2O : V_2O_5$ (Me = K, Na, Ag, Li) kleiner ist als 1 : 1, so bilden sich beim Erstarren der Schmelzen unter Freiwerden von Sauerstoff bis dahin unbekannte, gut krystallisierende Alkalivanadicovanadate (Alkalivanadyl-Vanadate). Dargestellt und analysiert wurde zunächst eine Natriumverbindung von der ungefähren Zusammensetzung:

$$5\,V_2O_5.V_2O_4.Na_2O,$$

[1] *Compt. rend.* **90** (1880), 744—747.

[2] *Sitzungsber. d. Kgl. preuss. Akad. d. Wissensch. Berlin* **1883** I, S. 20.

und eine Kaliumverbindung, die annähernd der Formel: $8V_2O_5.V_2O_4.K_2O$ entsprach. Diese Verbindungen schmelzen an der Luft bei dunkler Rotglut unter gleichzeitiger Aufnahme von sovie Sauerstoff, als nötig ist, um alles Vanadin in Vanadinpentoxyd überzuführen und gehen dabei in saure Vanadate über. Bei Erniedrigung der Temperatur krystallisieren sie unter spontaner Reduktion und gleichzeitiger Abgabe des aufgenommenen Sauerstoffs wieder in ihrer ursprünglichen Form aus. Es liegt hier also eine Dissoziation einer sauerstoffreicheren Verbindung in eine sauerstoffärmere und freien Sauerstoff bei Temperaturerniedrigung vor.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war die Beantwortung nachstehender Fragen:

1. Welche Oxyde liefern überhaupt mit Vanadinpentoxyd Schmelzen, welche beim Erstarren spratzen?

2. Welche Mengen Sauerstoff werden beim Erstarren der Schmelzen von einer bestimmten Menge Vanadinpentoxyd mit steigenden Mengen ein und desselben Metalloxyds entwickelt und welche Mischung liefert das Maximum an Sauerstoff?

3. Welches ist die Zusammensetzung des jeweils gebildeten und aus der Schmelze isolierbaren Metallvanadylvanadats?

4. Wie ändert sich die Menge des beim Spratzen entwickelten Sauerstoffs mit der Art des jeweils vorhandenen Metalloxyds?

5. Wie beeinflufst die Gegenwart zweier verschiedener basenbildender Oxyde die Sauerstoffentwickelung?

6. Welchen Einflufs hat die Gegenwart von säurebildenden Oxyden wie B_2O_3 oder P_2O_5 auf das Spratzen der Metallvanadatschmelzen?

Experimentelles.

Ausführung der Analysen.

Prandtls wiederholte Versuche, die Menge des beim Erstarren der Schmelzen entwickelten Sauerstoffs gasometrisch zu bestimmen, ergaben keine befriedigenden Resultate. Er ging deshalb dazu über, den entwickelten Sauerstoff auf rein chemischem Wege zu bestimmen, indem er die erstarrten Schmelzen, beziehungsweise die erhaltenen Vanadicovanadate in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd in verdünnter Schwefelsäure löste, und das in der Lösung enthaltene vierwertige Vanadin mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise titrierte.

Bei dieser Methode wird also nicht der entwickelte Sauerstoff, sondern das ihm äquivalente Vanadintetroxyd bestimmt.

Nach verschiedenen Vorversuchen fanden wir, dafs sich am besten zur Auflösung unserer Substanzen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd der nebenstehend abgebildete Apparat eignete.

Die Ausführung der Analysen gestaltete sich demnach folgendermafsen: Die möglichst fein gepulverte Schmelze wurde in dem Erlenmeyerkolben *A* (Fig. 1) von ca. 300 ccm Inhalt

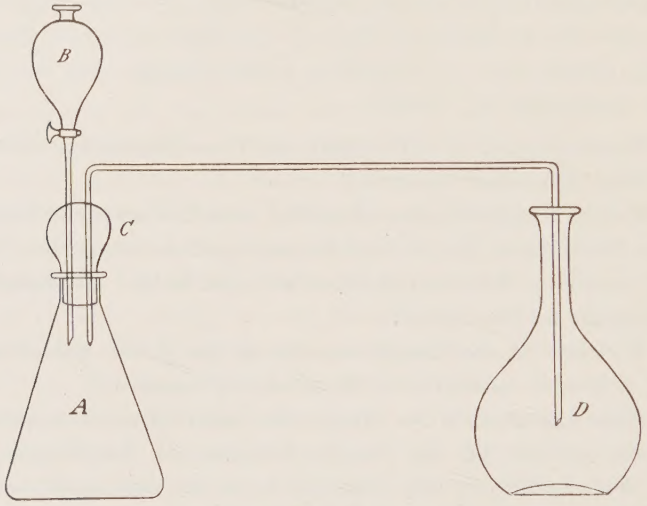

Fig. 1.

mit verdünnter Schwefelsäure (ca. 1 Teil H_2SO_4 und 5 Teile Wasser) übergossen; dann wurde der Kolben mit dem eingeschliffenen Glasstopfen *C*, in den ein Tropftrichter *B* und ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr eingeschmolzen ist, verschlossen. Das Glasrohr taucht in eine Vorlage *D* mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung; der Glasschliff wird zweckmäfsig mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschmiert. Man mufs sorgfältig vermeiden, die schwefelsaure Vanadinlösung im Kolben mit organischen Substanzen in Berührung zu bringen, da diese unter Bildung von V_2O_4 lebhaft oxydiert werden. Der Inhalt des Erlenmeyerkolbens wird nun auf einem Drahtnetz über einer kleinen Flamme so lange erwärmt, bis alles gelöst ist. Die hierzu nötige Zeit ist sehr verschieden; manche Schmelzen lösten sich schon im Verlaufe einer Stunde klar auf, andere mufsten einen halben Tag lang mit Schwefelsäure erwärmt werden. Ehe man mit

dem Erwärmen beginnt, vertreibt man am besten die Luft aus dem Kolben durch Kohlendioxyd, indem man durch den Tropftrichter etwas Natriumbicarbonatlösung einfliefsen läfst. Der beschriebene Apparat schützt den Kolbeninhalt während der ganzen Lösungsdauer vor dem Zutritt von Luft und Staub; beim Erkalten bildet sich im Inneren des Apparates kein dauerndes Vakuum, da die aus der Vorlage angesogene Bicarbonatlösung mit dem sauren Kolbeninhalt Kohlendioxyd entwickelt.

Wenn völlige Lösung eingetreten war, wurde der Inhalt des Erlenmeyerkolbens zur Bestimmung des vorhandenen vierwertigen Vanadins mit Kaliumpermanganat titriert; hierauf wurde er mit schwefeliger Säure reduziert und durch eine zweite Permanganattitration das gesamte vorhandene Vanadin in bekannter Weise bestimmt. Die Kaliumpermanganatlösung wurde stets gegen reines Vanadinpentoxyd eingestellt.[1]

Der Gehalt des reinen Vanadinpentoxyds an Vanadintetroxyd.[2]

Vor Beginn meiner Untersuchungen war es wünschenswert, ein Urteil darüber zu gewinnen, ob reine Vanadinsäure Tetroxyd enthält und wieviel; ferner, ob das Auflösen von Vanadinsäure mit verdünnter Schwefelsäure von einer Sauerstoffentwickelung begleitet ist. Zur Beantwortung dieser Frage unternahm ich folgende Versuche, die mit Vanadinpentoxyd, dargestellt durch Rösten von ganz reinem Ammoniummetavanadat NH_4VO_3,[3] ausgeführt wurden.

Zuerst wurde pulverförmiges, durch gelindes Rösten von Ammoniummetavanadat bei reichlichem Luftzutritt erhaltenes Vanadinpentoxyd in verdünnter Schwefelsäure möglichst rasch gelöst und titriert.

Zweitens wurde dasselbe Vanadinpentoxyd mit reiner konzentrierter Salpetersäure durchfeuchtet, gelinde erhitzt, bis die Salpetersäure vollständig vertrieben war. Das erhaltene orangegelbe Pulver

---

[1] B. W. Gerland, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10** (1877), 1516—17.

[2] Wir bezeichnen diejenige Oxydationsstufe des Vanadins, die sich bildet, wenn Vanadinsäure $^1/_5$ ihres Sauerstoffes verliert, als Vanadintetroxyd, da uns diese Bezeichnung für unsere Zwecke geeigneter erscheint, als die ebenso berechtigte „Vanadindioxyd".

[3] Dieses war durch dreimaliges Umkrystallisieren von technischem Ammoniummetavanadat gereinigt, dann durch Rösten in Vanadinpentoxyd übergeführt worden. Letzteres wurde durch Behandlung mit Schwefelsäure und Flufssäure von Kieselsäure befreit, nach dem Vertreiben der Säuren in Ammoniak gelöst und das gebildete Ammoniummetavanadat noch zweimal umkrystallisiert.

wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Kaliumpermanganat titriert.

Ferner wurde eine Probe dieses Vanadinpentoxyds in einem Platintiegel über einem Bunsenbrenner, eine weitere Probe desselben im Porzellantiegel über einem Bunsenbrenner, eine dritte im Platintiegel in einem elektrischen Widerstandofen geschmolzen. Eine weitere Probe des nach I durch bloßes Rösten von Ammoniummetavanadat, sowie eine nach II durch Abrauchen mit Salpetersäure erhaltenen Vanadinpentoxyds wurde mit den durch Schmelzen erhaltenen Versuchsproben gleichzeitig und gleichlang in den Auflösungsapparaten erhitzt, bis alle vollständig gelöst waren. Schließlich wurde reines nach I erhaltenes Vanadinpentoxyd im Platinschiffchen 1 Stunde lang im Sauerstoffstrom geschmolzen.

Die experimentellen Befunde gibt die folgende Tabelle wieder.

Das untersuchte V_2O_5 wurde dargestellt:	Angew. Menge g	Lösungsdauer	Verbrauch an $KMnO_4$ für V_2O_4 ccm	ges. V_2O_5[1] ccm	1 ccm $KMnO_4$ entspr. g V_2O_5	% V_2O_4
1. durch Rösten von reinem NH_4VO_3 bei reichlichem Luftzutritt	0.2027	einige Minut.	0.10	23.52	0.00864	0.38
2. wie bei 1. und dann wiederholt mit konz. HNO_3 abgedampft	0.4430		0.20	40.12	0.01103	0.45
	0.4222	"	0.18	38.40		0.42
3. wie bei 2.	0.2042	je 45 Minuten	0.20	23.65	0.00864	0.77
4. wie bei 2. und dann im Platintiegel üb. d. Bunsenbrenner geschmolzen	0.2185		0.30	25.27	0.00864	1.08
5. wie bei 2. und dann im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner geschmolz.	0.2026		0.23	23.38	0.00864	0.89
6. wie bei 2. und dann im Platintiegel im elektr. Ofen geschmolzen	0.2229		0.27	25.92	0.00864	0.95
7. wie bei 1.	0.2006		0.20	23.30	0.00864	0.78
8. wie bei 1. und dann im Platinschiffchen im Sauerstoffstrome 1 Stunde lang geschmolzen	0.2836	—	0.27	28.30	0.01002	0.87

[1] Nach der Reduktion mit SO_2.

Aus den Versuchen folgt, dafs auch das reinste, durch vorsichtiges Rösten von Ammoniummetavanadat dargestellte Vanadinpentoxyd nach seiner Lösung in Schwefelsäure zur völligen Oxydation geringe Mengen Permanganat verbraucht, die gröfser werden, wenn das V_2O_5 vor seiner Lösung geschmolzen wurde. Ob dieser gröfsere Permanganatverbrauch durch Spuren von Alkalien (Natrium), die beim Schmelzen bzw. beim Erstarren der Schmelze die Bildung von Vanadylvanadaten veranlassen, oder durch die längere Lösungsdauer bedingt ist, die geschmolzenes und gepulvertes V_2O_5 gegenüber dem amorphen beansprucht, wollen wir dahingestellt sein lassen. Sicher ist aber, dafs der Permanganatverbrauch für vorhandenes V_2O_4 um so gröfser wird, je länger V_2O_5 mit Schwefelsäure erwärmt wird und je konzentrierter die Säure ist. Es bildet sich dann jedenfalls Vanadylsulfat nach: $V_2O_5 + 2SO_3 = V_2O_4.2SO_3 + O$. Ich habe deshalb bei allen Tetroxydbestimmungen, um die Lösungsdauer herabzudrücken, darauf geachtet, dafs die Schmelzen möglichst fein gepulvert waren, und auch dafür gesorgt, dafs die Schwefelsäure stets genügend verdünnt blieb.[1] Trotzdem müssen alle Tetroxyd- bzw. Sauerstoffbestimmungen etwas höhere Werte ergeben, als den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Da aber alle Analysen unter annähernd gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, sind alle Resultate mit dem gleichen Fehler behaftet und untereinander vergleichbar.

Aus obiger Tabelle geht ferner noch hervor, dafs es für den Tetroxydgehalt gleichgültig ist, ob das Vanadinpentoxyd im Porzellan- oder Platintiegel, ob mit Hilfe des Bunsenbrenners oder mit Hilfe des elektrischen Ofens geschmolzen wurde. Alle von mir dargestellten Schmelzen wurden deshalb in Platingefäfsen über einem kräftigen Teclubrenner oder über dem Gebläse geschmolzen.[2] Auf den Tetroxydgehalt der spratzenden Schmelzen mufs übrigens ein etwaiger Tetroxydgehalt des verwendeten Vanadinpentoxyds ohne allen Einflufs sein, da die Schmelzen ja unter Sauerstoffentwickelung erstarren; die Bildung der Vanadylvanadate kann deshalb auch nicht einem Mangel an Sauerstoff zugeschrieben werden.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, in welcher Weise der Tetroxydgehalt des zum Einstellen der Permanganat-

[1] Wenn sie sich während des Erwärmens allmählich konzentrierte, wurde durch den Tropftrichter Wasser in den Lösekolben eingeführt.

[2] Die Schmelzen — auch die silberhaltigen — greifen Platin nicht im mindesten an.

lösung verwendeten Vanadinpentoxyds den Titer der Permanganatlösung beeinflufst. Wenn man in dem verwendeten reinen Pentoxyd einen Maximalgehalt von 1 % Tetroxyd annimmt, so würden z. B. 0.5000 g des vermeintlich reinen Pentoxyds tatsächlich 0.50048 g Vanadinpentoxyd entsprechen. Diese Gewichtsdifferenz spielt bei der Einstellung keine Rolle, da sie in Wirklichkeit nicht einmal so grofs ist; denn erstens wurden zur Einstellung stets weniger als 0.5 g Pentoxyd verwendet und zweitens ist der Tetroxydgehalt in Wirklichkeit geringer als 1 %. Tatsächlich übersteigt deshalb die Gewichtsdifferenz nicht den Wägefehler.

Ich lasse nun die von mir dargestellten Schmelzen und deren Analysen in Form von Tabellen folgen.

Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Natriumcarbonat.

Zu den folgenden Versuchen wurden je 10.00 g durch Rösten von Ammoniumvanadat erhaltenen Pentoxyds mit wechselnden Mengen von ganz reinem, wasserfreien Natriumcarbonat völlig homogen zusammengeschmolzen. Alle Schmelzen erstarrten unter lebhafter Sauerstoffentwickelung und Bildung kleiner Krater, aus denen der Sauerstoff so lebhaft entwich, dafs sich glimmende Holzspäne leicht daran entzünden liefsen. Nach dem Erkalten wurden die Schmelzen zu möglichst feinem Pulver verrieben, in der oben beschriebenen Weise gelöst und analysiert. Das Resultat meiner Analysen ist aus den folgenden 2 Tabellen ersichtlich.

I.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	Zusammensetzung g Na_2CO_3	Molekul.-Verhältnis V_2O_5:Na_2O	Entwickelter Sauerstoff[1] g	Entwickelter Sauerstoff[1] ccm[2]	Bemerkungen
1	10.000	0.2902	20 : 1	0.0492	34.4	spratzt mäfsig; Pulver grünlich gelb.
2	10.000	0.5804	10 : 1	0.0931	65.1	Die Schmelzen 2—5 spratzen
3	10.000	0.7271	8 : 1	0.1185	82.9	sehr lebhaft; ihr Pulver ist
4	10.000	0.8291	7 : 1	0.1288	90.1	grauschwarz u. löst sich schwer
5	10.000	0.9694	6 : 1	0.1355	94.8	in verd. H_2SO_4;
6	10.000	1.1608	5 : 1	0.1233	86.3	das Pulver der Schmelzen 6
7	10 000	1.9347	3 : 1	0.0650	45.5	bis 8 ist braunschwarz u. um
8	10.000	2.9020	2 : 1	0.0444	31.1	so leichter in H_2SO_4 löslich, je höher der Alkaligehalt.
9	11.8667	6.9029	1 : 1	Spur	Spur	Pulver grauweifs. Alle Schmelzen erstarren krystallin.

[1] Berechnet als Mittel aus den Analysen in der folgenden Tabelle.

[2] Bezogen auf 0° und 760 mm.

Bei Schmelze Nr. 9 wurden die oben angegebenen Mengen Vanadinpentoxyd und Natriumcarbonat quantitativ zusammengeschmolzen und dann gewogen; es wurden 15.9067 g Natriummetavanadat in grünlichgrauen, glimmerartigen Blättern erhalten, während die Theorie 15.9070 g $NaVO_3$ verlangt.

II.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$-Lsg. für V_2O_4	ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Na_2O$	1 g V_2O_5 entwick. g O
1	0.3987	2.60	46.32	0.00851	1 : 16.82 : 0.89	0.00492
	0.4996	3.25	58.00	0.00851	1 : 16.85 : 0.89	0.00491
2	0.6081	7.48	69.70	0.00851	1 : 8.32 : 0.93	0.00941
	0.5793	6.97	66.45	0.00851	1 : 8.34 : 0.93	0.00920
3	0.4270	5.63	41.32	0.01002	1 : 6.34 : 0.92	0.01195
	0.5497	7.12	53.20	0.01002	1 : 6.47 : 0.93	0.01174
4	0.3381	4.80	32.60	0.01002	1 : 5.79 : 0.97	0.01292
	0.3226	4.55	31.05	0.01002	1 : 5.82 : 0.97	0.01285
5	0.2935	4.95	32.62	0.00864	1 : 5.59 : 1.10	0.01331
	0.2561	4.48	28.44	0.00864	1 : 5.35 : 1.06	0.01381
6	0.5603	8.85	62.35	0.00851	1 : 6.05 : 1.41	0.01245
	0.5792	8.98	64.53	0.00851	1 : 6.19 : 1.44	0.01221
7	0.5015	3.95	53.08	0.00851	1 : 12.44 : 4.48	0.00653
	0.4668	3.50	47.50	0.00884	1 : 12.57 : 4.52	0.00646
8	0.5606	2.90	56.70	0.00851	1 : 18.55 : 9.78	0.00449
	0.5052	2.45	48.90	0.00884	1 : 18.96 : 9.98	0.00440
9	0.6962	0.28	52.46	0.00988	0 : 1 : 1	0.00047
	0.5190	0.14	39.15	0.00988	0 : 1 : 1	0.00031

Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Silbernitrat.

Wie bei den vorausgehenden Schmelzen wurden auch hier je 10.0 g Vanadinpentoxyd mit reinem Silbernitrat in wechselndem Verhältnis zusammengeschmolzen. Die Schmelzen zeigen mit Ausnahme der letzten, die verhältnismäfsig wenig Sauerstoff entwickelt, die Erscheinung des Spratzens sehr schön; jedoch kommt es nicht zur Ausbildung gröfserer Krater, wie dies bei den Natriumschmelzen der Fall war, es zeigt vielmehr die Oberfläche der erkalteten Schmelze eine grofse Anzahl kleiner höckeriger Erhebungen. Die erstarrten krystallinischen Schmelzen lösen sich, selbst fein zerrieben, nur schwer in verdünnter Schwefelsäure. Das Resultat der Untersuchung wird in Tabelle III und IV veranschaulicht:

III.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	Zusammensetzung g $AgNO_3$	Molekul. Verhältnis V_2O_5:Ag_2O	Entwickelter Sauerstoff g	Entwickelter Sauerstoff ccm [1]	Bemerkungen
10	10.000	0.9318	20 : 1	0.0475	33.2	Stahlblaue Krystallmasse; Pulver grünlich braun
11	10.000	1.8637	10 : 1	0.0937	65.6	Schmelzen 11—14 gleichfalls dunkelstahlblau; Pulver schwarz
12	10.000	2.6624	7 : 1	0.1269	88.8	
13	10.000	3.1062	6 : 1	0.1334	93.4	
14	10.000	3.7274	5 : 1	0.1243	87.0	
15	10.000	6.2123	3 : 1	0.0870	60.9	Gepulvert braunschwarz
16	10.000	9.3185	2 : 1	0.0304	21.3	„ „
17	20.000	37.2742	1 : 1	Spur	Spur	Grobblättrige gelbbraune Krystallmasse

[1] (0°, 760 mm).

IV.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Ag_2O$	1 g V_2O_5 entwick. g O
10	0.4422	2.40	44.26	0.00939	1 : 17.44 : 0.92	0.00476
	0.4412	2.39	44.15	0.00939	1 : 17.47 : 0.92	0.00475
11	0.3059	3.10	29.02	0.00939	1 : 8.36 : 0.94	0.00937
	0.2979	3.02	28.25	0.00939	1 : 8.35 : 0.94	0.00938
12	0.3021	3.98	27.40	0.00939	1 : 5.88 : 0.98	0.01274
	0.3012	3.93	27.27	0.00939	1 : 5.94 : 0.99	0.01264
13	0.3391	4.80	31.58	0.00896	1 : 5.58 : 1.10	0.01333
	0.2676	3.80	24.98	0.00896	1 : 5.57 : 1.10	0.01335
14	0.2996	3.61	25.55	0.00939	1 : 6.08 : 1.42	0.01240
	0.3062	3.71	26.10	0.00939	1 : 6.04 : 1.41	0.01247
15	0.2969	2.20	22.35	0.00939	1 : 9.16 : 3.39	0.00864
	0.3027	2.28	22.80	0.00939	1 : 9.00 : 3.33	0.00877
16	0.3011	0.68	19.63	0.00939	1 : 27.87 : 14.43	0.00304
	0.2967	0.67	19.32	0.00939	1 : 27.84 : 14.42	0.00304
17	0.3068	—	13.40	0.0101	0 : 1.0 : 1.0	—
	0.6369	—	27.66	—	0 : 1.0 : 1.0	—

Schmelzen von Vanadinpentoxyd und Kaliumcarbonat.

Wie bei den Schmelzen mit Natriumcarbonat wurden je 10.0 g Vanadinpentoxyd mit reinem Kaliumcarbonat in wechselnden Mengen zusammengeschmolzen, bis eine leicht bewegliche homogene Flüssigkeit erzielt war. Beim Sinken der Temperatur erstarrten die

Schmelzen unter weit geringerer Sauerstoffentwickelung und Bildung kleinerer Krater, als bei den Schmelzen mit Natriumcarbonat dies der Fall war. Sämtliche Schmelzen waren etwas hygroskopisch, und zwar um so mehr, je höher ihr Kaligehalt war. Ebenso wurden die Schmelzen mit steigendem Kaligehalte dünnflüssiger. Auch lösten sie sich sämtlich fein verrieben viel leichter in verdünnter Schwefelsäure als die Natriumschmelzen. Die Untersuchung ergab:

V.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	Zusammensetzung g K_2CO_3	Molekul. Verhältnis $V_2O_5 : K_2O$	Entwickelter Sauerstoff g	Entwickelter Sauerstoff ccm [1]	Bemerkungen
18	10.000	0.3791	20 : 1	0.0145	10.2	Pulver grünlich gelb;
19	10.000	0.7582	10 : 1	0.0208	14.6	spratzt gering; Pulv. grünlichbr.
20	10.000	1.2637	6 : 1	0.0322	22.6	spratzen lebhaft; Pulver
21	10.000	1.5164	5 : 1	0.0415	29.0	braungrün
22	10.000	1.8955	4 : 1	0.0332	23.2	
23	10.000	2.5274	3 : 1	0.0293	20.5	Pulv. braunrot; b. Übergießen
24	10.000	3.7911	2 : 1	0.0125	8.8	mit verd. H_2SO_4 wird es rot u. geht dann mit grüner Farbe in Lsg. Alle Schmelzen krystallin.

[1] (0°, 760 mm).

VI.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbr. ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbr. ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : K_2O$	1 g V_2O_5 entwickelte g O
18	0.3296	0.59	35.54	0.00899	1.00 : 59.24 : 3.01	0.00146
	0.3034	0.54	32.67	0.00899	1.00 : 59.50 : 3.02	0.00145
19	0.3162	0.82	33.25	0.00899	1.00 : 39.55 : 4.05	0.00216
	0.3020	0.72	31.74	0.00899	1.00 : 43.08 : 4.41	0.00199
20	0.2594	0.98	26.65	0.00896	1.00 : 26.20 : 4.53	0.00321
	0.2582	0.98	26.54	0.00896	1.00 : 26.08 : 4.51	0.00324
21	0.3080	1.47	30.90	0.00899	1.00 : 20.02 : 4.20	0.00417
	0.3232	1.53	32.50	0.00899	1.00 : 20.24 : 4.25	0.00413
22	0.3339	1.20	31.38	0.00939	1.00 : 25.15 : 6.54	0.00335
	0.3086	1.09	29.03	0.00939	1.00 : 25.63 : 6.66	0.00329
23	0.7552	2.30	71.40	0.00899	1.00 : 30.04 : 10.35	0.00283
	0.1983	0.65	18.75	0.00899	1.00 : 27.85 : 9.62	0.00304
24	0.3985	0.53	35.02	0.00899	1.00 : 65.07 : 33.04	0.00133
	0.4589	0.54	40.31	0.00899	1.00 : 73.65 : 37.32	0.00117

Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Rubidium- bzw. Cäsiumcarbonat.

Zur Orientierung über das Verhalten der Vanadinsäure beim Zusammenschmelzen mit Rubidium- bzw. Cäsiumcarbonat wurden einige Vorversuche ausgeführt. Sie ergaben, dafs Rubidium und Cäsium, analog dem Kalium, dem sie auch in ihren übrigen chemischen Eigenschaften sehr nahe stehen, die Erscheinung des Spratzens nur in sehr geringem Mafse zeigten. Es wurden also deshalb nur diejenigen Schmelzen bereitet und analysiert, die den höchsten Werten der Sauerstoffentwickelung beim Kalium entsprachen.

Schmelzen 25 und 28 erstarren vom Rande her zunächst in ziemlich langen Krystallen, fallen dann in der Mitte ein und erst dann, nach einigen Sekunden wird eine geringe Sauerstoffentwickelung bemerkbar. Schmelzen 26 und 29 zeigen dieselbe Erscheinung bei etwas lebhafterer, Schmelzen 27 und 30 bei nicht mehr wahrnehmbarer Sauerstoffentwickelung. Die Schmelzen erstarren sämtlich krystallinisch und sind in verdünnter Schwefelsäure analog den Kaliumschmelzen leicht löslich beim Erwärmen. Folgende Tabellen zeigen die Analysenergebnisse der Rubidium- und Cäsiumschmelzen.

Rubidiumvanadatschmelzen.

VII.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	Zusammensetzung g Rb_2CO_3	Molekul. Verhältnis V_2O_5:Rb_2O	Entwickelter Sauerstoff g	Entwickelter Sauerstoff ccm[1]	Bemerkungen
25	10.000	1.2653	10 : 1	0.0178	12.45	Die Schmelzen sind den entsprechenden Kaliumschmelzen ähnlich; die Sauerstoffentwickelung ist kaum bemerkbar.
26	10.000	2.5307	5 : 1	0.0253	17.71	
27	10.000	4.2178	3 : 1	0.0174	12.18	

[1] (0°, 760 mm).

VIII.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Rb_2O$	1 g V_2O_5 entwick. g O
25	0.2592	0.51	25.02	0.00941	1.00 : 48.06 : 4.91	0.00179
	0.2571	0.50	24.88	0.00941	1.00 : 48.76 : 4.98	0.00176
26	0.2995	0.77	26.70	0.00941	1.00 : 33.68 : 6.94	0.00253
	0.2683	0.69	23.90	0.00941	1.00 : 33.65 : 6.93	0.00253
27	0.2851	0.45	23.10	0.00941	1.00 : 50.33 : 17.11	0.00171
	0.2487	0.41	20.16	0.00941	1.00 : 48.17 : 16.39	0.00178

Cäsiumvanadatschmelzen.

IX.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	Zusammensetzung g Cs_2CO_3	Molekul. Verhältnis V_2O_5:Cs_2O	Entwickelter Sauerstoff g	Entwickelter Sauerstoff ccm[1]	Bemerkungen
28	10.000	1.7861	10 : 1	0.0151	10.6	Wie bei Tabelle VII.
29	10.000	3.5723	5 : 1	0.0252	17.6	
30	10.000	5.9539	3 : 1	0.0177	12.4	

[1] (0°, 760 mm).

X.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für das V_2O_4	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für das ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Cs_2O$	1 g V_2O_5 entwick. g O
28	0.2602	0.41	24.11	0.00941	1.00 : 58.80 : 5.98	0.00149
	0.2666	0.43	24.70	0.00941	1.00 : 57.44 : 5.84	0.00153
29	0.2709	0.64	22.15	0.00941	1.00 : 34.61 : 7.12	0.00253
	0.2776	0.65	22.70	0.00941	1.00 : 34.92 : 7.18	0.00251
30	0.2633	0.38	18.85	0.00941	1.00 : 49.61 : 16.87	0.00177
	0.2557	0.37	18.30	0.00941	1.00 : 49.46 : 19.82	0.00177

Vanadylvanadate wurden aus den Rubidium- und Cäsiumschmelzen ihrer geringen Menge wegen nicht isoliert.

Schmelzen von Vanadinpentoxyd und Lithiumcarbonat.

Je 10.00 g Vanadinpentoxyd wurden mit reinem Lithiumcarbonat in wechselndem, molekularen Verhältnis zusammengeschmolzen. Beim Erkalten zeigten die Schmelzen 31 und 32 die Erscheinung des Spratzens nur in geringem Maſse, die übrigen hingegen sehr lebhaft, während Schmelze 37 ohne Gasentwickelung erstarrte. Bezüglich ihrer Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure stehen die Lithiumschmelzen zwischen den Kalium- und Natriumschmelzen. Auffallend ist in dieser Reihe die Verschiebung des Maximums der Sauerstoffabgabe, indem hier mit wachsendem Alkaligehalt die abgegebene Sauerstoffmenge langsamer ansteigt, als beim Kalium und Natrium, bei dem Verhältnis 2 : 1 erst ihren Höhepunkt erreicht, um alsdann rasch abzufallen. Das Ergebnis der Analysen dieser Schmelzen kommt in den Tabellen XI und XII zum Ausdruck.

XI.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	g Li_2CO_3	Molekul. Verhältnis V_2O_5 : Li_2O	Entwickelter Sauerstoff g	ccm[1]	Bemerkungen
31	10.000	0.2030	20 : 1	0.0182	12.7	Stahlblaue Krystallmasse;
32	10.000	0.4060	10 : 1	0.0258	18.0	Pulver grünlichbraun.
33	10.000	0.8120	5 : 1	0.0314	22.0	Färbt sich mit H_2SO_4 erst rot, dann grün.
34	10.000	1.3534	3 : 1	0.0300	21.0	Blaugrün, Pulver rotbraun.
35	10.000	2.0301	2 : 1	0.0412	28.8	Schwarzgrün, Pulver graubraun.
36	10.000	2.7068	$1^1/_2$: 1	0.0267	18.7	
37	10.000	4.0603	1 : 1	0.0042	2.9	Heifs hellgelbgrün, kalt farblose blättrige Masse.
						Alle Schmelzen erstarren krystallinisch.

[1] (0°, 760 mm).

XII.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis V_2O_4 : V_2O_5 : Li_2O	1 g V_2O_5 entwick. g O
31	0.3043	0.72	33.40	0.00899	1.00 : 45.4 : 2.32	0.00189
	0.2570	0.54	26.92	0.00939	1.00 : 48.8 : 2.49	0.00176
32	0.3241	1.02	35.33	0.00899	1.00 : 33.6 : 3.46	0.00253
	0.3328	1.09	36.30	0.00899	1.00 : 32.3 : 3.33	0.00263
33	0.3134	1.20	33.63	0.00899	1.00 : 27.0 : 5.6	0.00313
	0.3146	1.21	33.80	0.00899	1.00 : 26.9 : 5.6	0.00314
34	0.3422	1.22	35.87	0.00899	1.00 : 28.4 : 9.8	0.00298
	0.3326	1.20	34.95	0.00899	1.00 : 28.1 : 9.7	0.00301
35	0.3416	1.65	35.03	0.00899	1.00 : 20.2 : 10.6	0.00413
	0.3436	1.65	35.24	0.00899	1.00 : 20.4 : 10.7	0.00411
36	0.3652	1.12	36.48	0.00899	1.00 : 31.6 : 21.7	0.00269
	0.3206	0.97	32.02	0.00899	1.00 : 32.0 : 22.0	0.00266
37	0.3913	0.18	37.25	0.00899	1.00 : 206 : 207	0.00042
	—	—	—	—	—	—

Die Sauerstoffentwickelung bei Schmelzen, die zwei verschiedene Oxyde, Me_2O enthalten.

Nachdem die Sauerstoffmengen bestimmt waren, welche Vanadinpentoxyd beim Zusammenschmelzen mit steigenden Mengen von Na_2O, K_2O, Li_2O, Ag_2O, Rb_2O und Cs_2O entwickelt, wurden weitere Schmelzen ausgeführt, bei denen Vanadinpentoxyd mit zwei ver-

schiedenen Alkalioxyden gleichzeitig in Reaktion treten sollte. Es sollte durch diese Versuche festgestellt werden, wie z. B. die Gegenwart von Kalium die Sauerstoffentwickelung der Natriumschmelzen beeinflufst. Die angestellten Versuche sind aus den folgenden Tabellen (XIII—XVIII) zu entnehmen.

Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Kalium- und Natriumcarbonat.

XIII.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	g K_2CO_3	g Na_2CO_3	Molekulares Verhältnis $V_2O_5 : K_2O : Na_2O$	Entwickelter Sauerstoff[1] g	ccm[2]	Bemerkungen
37	5.000	0.1895	0.1454	20 : 1 : 1	0.0547	38.3	alle Schmelzen
38	5.000	0.2707	0.2077	14 : 1 : 1	0.0828	58.0	erstarren
39	5.000	0.6318	0.4847	6 : 1 : 1	0.0696	48.7	krystallinisch.

[1] Berechnet für 10 g V_2O_5.
[2] (0°, 760 mm).

XIV.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbr. ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molek. Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : K_2O : Na_2O$	1 g V_2O_5 entwickelte g O
37	0.2728	1.71	27.82	0.00941	1 : 15.27 : 0.81 : 0.81	0.00539
	0.2867	1.85	29.22	0.00941	1 : 14.80 : 0.79 : 0.79	0.00555
38	0.2510	2.40	25.28	0.00941	1 : 9.53 : 0.75 : 0.75	0.00832
	0.2561	2.42	25.76	0.00941	1 : 9.65 : 0.76 : 0.76	0.00824
39	0.2575	1.93	24.35	0.00941	1 : 11.62 : 2.10 : 2.10	0.00695
	0.2703	2.03	25.56	0.00941	1 : 11.59 : 2.10 : 2.10	0.00697

Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Natrium- und Rubidiumcarbonat.

XV.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	g Rb_2CO_3	g Na_2CO_3	Mol. Verhältnis $V_2O_5 : Rb_2O : Na_2O$	Entwickelter Sauerstoff g	ccm[1]	Bemerkungen
40	10.000	1.2653	0.5804	10 : 1 : 1	0.0864	60.5	Pulver olivgrün;
41	10.000	2.5307	1.1608	5 : 1 : 1	0.0238	16.6	Pulver grünlich-gelb;
42	10.000	4.2178	1.9347	3 : 1 : 1	0.0138	9.7	Pulver gelbrot.

[1] (0°, 760 mm).

XVI.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbr. ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbr. ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Mol. Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Rb_2O : Na_2O$	1 g V_2O_5 entwickelte g O
40	0.2670	2.47	25.40	0.00941	1 : 9.29 : 1.03 : 1.03	0.00853
	0.2509	2.38	23.85	0.00941	1 : 9.02 : 1.00 : 1.00	0.00875
41	0.2771	0.62	23.50	0.00941	1 : 36.9 : 7.58 : 7.58	0.00231
	0.2569	0.61	21.78	0.00941	1 : 34.7 : 7.14 : 7.14	0.00246
42	0.2568	0.30	19.20	0.00941	1 : 63.0 : 21.3 : 21.3	0.00137
	0.2518	0.30	18.90	0.00941	1 : 62.0 : 21.0 : 21.0	0.00139

Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Cäsium- und Natriumcarbonat.

XVII.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung g V_2O_5	g Cs_2CO_3	g Na_2CO_3	Mol. Verhältnis $V_2O_5 : Cs_2O : Na_2O$	Entwickelter Sauerstoff g	ccm[1]	Bemerkungen
43	10.000	1.7861	0.5804	10 : 1 : 1	0.0917	64.2	spratzt lebhaft; Pulver olivgrün;
44	10.000	3.5723	1.1608	5 : 1 : 1	0.0209	14.6	Pulv. grünl. gelb;
45	10.000	5.9539	1.9347	3 : 1 : 1	0.0133	9.3	Pulver gelb.

[1] (0°, 760 mm).

XVIII.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbr. ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbr. ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Mol. Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Cs_2O : Na_2O$	1 g V_2O_5 entwickelte g O
43	0.2873	2.73	26.08	0.00941	1 : 8.55 : 0.96 : 0.96	0.00918
	0.2568	2.43	23.25	0.00941	1 : 8.57 : 0.96 : 0.96	0.00917
44	0.2751	0.51	21.45	0.00941	1 : 41.06 : 8.41 : 8.41	0.00209
	0.2576	0.48	20.10	0.00941	1 : 40.88 : 8.38 : 8.38	0.00209
45	0.2540	0.26	16.90	0.00941	1 : 64.00 : 21.67 : 21.67	0.00135
	0.2709	0.27	18.00	0.00941	1 : 65.67 : 22.2 : 22.2	0.00131

Vanadylvanadate wurden aus den Schmelzen Nr. 37—45 nicht isoliert.

Die Sauerstoffentwickelung bei Schmelzen, die neben Vanadinpentoxyd andere saure Oxyde (B_2O_3, P_2O_5) enthalten.

Es war nun weiterhin die Frage zu beantworten, welchen Einfluſs die Gegenwart anderer saurer Oxyde, wie Bortrioxyd und Phosphorpentoxyd auf die Vanadinsäure beim Schmelzen ausübt. Denn da, z. B. konzentrierte Schwefelsäure aus Vanadinsäure beim Erhitzen Sauerstoff frei macht, so lag die Möglichkeit nahe, daſs diese Zersetzung auch durch andere Sauerstoffsäuren bewirkt werden könnte. Andererseits aber war es möglich, daſs durch Erhöhung der Acidität der Schmelzen die Menge des beim Erkalten abgegebenen Sauerstoffs sich änderte.

Um die erste der beiden Fragen zu beantworten, d. h. die Einwirkung eines sauren Oxydes bei Abwesenheit von Alkali festzustellen, wurden Bortrioxyd und Vanadinpentoxyd in äquivalenten Mengen zusammengeschmolzen. Dabei konnte weder während des Schmelzens, noch beim Erstarren der Schmelze eine Gasentwickelung wahrgenommen werden, und die Untersuchung der Schmelze bestätigte, daſs in der Tat kein Sauerstoff frei wurde.

Zur Beantwortung der zweiten Frage wurden die oben angeführten Schmelzen von Vanadinsäure mit Natriumcarbonat in denselben molekularen Verhältnissen wiederholt, diesmal jedoch bei gleichzeitiger Gegenwart von Bortrioxyd. In der einen Reihe der Schmelzen war das Verhältnis von $Na_2O : B_2O_3 = 1 : \frac{1}{2}$ gewählt, in der anderen $Na_2O : B_2O_3 = 1 : 1$.

Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Natriumcarbonat und Bortrioxyd.

XIX.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung			Mol. Verhältnis V_2O_5 : B_2O_3 : Na_2O	Entwickelter Sauerstoff		Bemerkungen
	g V_2O_5	g Na_2CO_3	g B_2O_3		g	ccm[1]	
46	10.000	0.2902	0.0957	$20 : \frac{1}{2} : 1$	0.0452	31.6	die Schmelzen gleichen im Aussehen d. analogen borsäurefreien Natriumvanadatschmelzen.
47	10.000	0.5804	0.1914	$10 : \frac{1}{2} : 1$	0.0940	65.8	
48	10.000	1.1608	0.3829	$5 : \frac{1}{2} : 1$	0.1226	85.8	
49	10.000	1.9347	0.6382	$3 : \frac{1}{2} : 1$	0.0700	49.0	
50	10.000	2 9020	0.9573	$2 : \frac{1}{2} : 1$	0.0378	26.5	
51	10.000	0.2902	0.1914	20 : 1 : 1	0.0457	32.0	
52	10.000	0.5804	0.3829	10 : 1 : 1	0.0898	62.8	
53	10.000	1.1608	0.7658	5 : 1 : 1	0.1185	82.9	
54	10.000	1.9347	1.2764	3 : 1 : 1	0.0928	64.9	
55	10.000	2.9020	1.9146	2 : 1 : 1	0.0275	19.2	

[1] (0°, 760 mm).

XX.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : B_2O_3 : Na_2O$	1 g V_2O_5 entwick. g O
46	0.3905	2.22	43.75	0.00866	1 : 18.71 : 0.49 : 0.98	0.00445
	0.3505	2.06	39.30	0.00866	1 : 18.09 : 0.48 : 0.96	0.00459
47	0.4311	5.09	47.30	0.00866	1 : 8.29 : 0.46 : 0.92	0.00944
	0.4152	4.87	45.65	0.00866	1 : 8.16 : 0.46 : 0.92	0.00936
48	0.4269	6.25	44.88	0.00866	1 : 6.18 : 0.72 : 1.44	0.01222
	0.3982	5.87	41.85	0.00866	1 : 6.13 : 0.71 : 1.42	0.01230
49	0.3818	3.03	37.45	0.00866	1 : 11.36 : 2.06 : 4.12	0.00710
	0.4237	3.28	41.66	0.00866	1 : 11.70 : 2.12 : 4.24	0.00691
50	0.3815	1.48	34.73	0.00866	1 : 22.47 : 5.87 : 11.74	0.00374
	0.3940	1.57	35.95	0.00866	1 : 21.90 : 5.72 : 11.44	0.00383
51	0.4535	2.60	50.30	0.00866	1 : 18.35 : 0.97 : 0.97	0.00453
	0.3917	2.28	43.50	0.00866	1 : 18.08 : 0.95 : 0.95	0.00460
52	0.3859	4.20	40.95	0.00866	1 : 8.75 : 0.97 : 0.97	0.00900
	0.4119	4.47	43.75	0.00866	1 : 8.79 : 0.98 : 0.98	0.00896
53	0.4491	6.20	45.70	0.00866	1 : 6.37 : 1.47 : 1.47	0.01190
	0.4236	5.86	43.60	0.00866	1 : 6.44 : 1.49 : 1.49	0.01179
54	0.4408	4.32	41.10	0.00866	1 : 8.51 : 3.17 : 3.17	0.00922
	0.3941	3.92	36.80	0.00866	1 : 8.39 : 3.13 : 3.13	0.00934
55	0.4332	1.13	36.70	0.00866	1 : 31.5 : 16.2 : 16.2	0.00270
	0.4819	1.30	40.80	0.00866	1 : 30.4 : 15.7 : 15.7	0.00279

Ein Vergleich der Analysenresultate dieser letzten zwei Tabellen mit denen der Tabellen I und II zeigt, dafs der Zusatz von Borsäure keine wesentlichen Änderungen in der Menge des jeweils entwickelten Sauerstoffs hervorbringt.

Ganz anders dagegen wirkt ein Zusatz von Phosphorpentoxyd. Betrachten wir zunächst wieder den Einflufs des Phosphorpentoxyds auf Vanadinsäure bei Abwesenheit von Alkali. Zur Bestimmung dieses Einflusses wurde eine Lösung von Phosphorsäure hergestellt, die in 50 ccm eine 10 g Vanadinpentoxyd äquivalente Menge Phosphorpentoxyd enthielt.[1] 50 ccm dieser Lösung wurden mit 10 g Vanadinpentoxyd gemischt, die Mischung, in der das molekulare Verhältnis $V_2O_5 : P_2O_5 = 1 : 1$ war, auf dem Wasserbade eingedampft, dann vorsichtig bei Luftzutritt erhitzt und geschmolzen. Erst unter Anwendung von zwei Gebläsen gelang es, die Mischung zum Schmelzen zu bringen: dabei wurde eine deutliche Gasentwickelung wahr-

[1] Der Gehalt der Lösung wurde durch Fällung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur und Wägen des durch Glühen erhaltenen Pyrophosphats festgestellt.

genommen. Beim Erkalten erstarrte sie völlig ruhig, ohne die geringste Gasentwickelung zu einer schwarzgrünen, amorphen, glasigen, sehr spröden Masse. Dieselbe war in Wasser nur wenig mit grüner Farbe löslich, löste sich aber leicht in verdünnter Schwefelsäure selbst in der Kälte mit blaugrüner Farbe. Zur Bestimmung des Tetroxydes wurde die Lösung der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat titriert. Die Titration ergab:

Angew. Substanz in g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_4	% V_2O_4[1]
0.4256	10.22	21.95	0.011035	0.010067	42.58
0.4507	10.82	23.15	0.011035	0.010067	42.64

Nach weiterem einstündigen Erhitzen im Sauerstoffstrome ergab die Titration:

0.6325	13.62	32.80	0.011035	0.010067	45.39
0.3576	9.26	18.58	0.011035	0.010067	45.43

Die Schmelzversuche wurden bei Anwendung ein und derselben Masse noch mehrere Male wiederholt, ergaben aber selbst nach 6stündigem Erhitzen keine höheren Prozentzahlen für Tetroxyd, wohl aber geringe Schwankungen nach abwärts. Niemals jedoch zeigte sich eine Gasentwickelung beim Erstarren der Schmelze.

Bei einem zweiten Versuche wurden Vanadinpentoxyd und Phosphorpentoxyd im Verhältnis: $V_2O_5 : P_2O_5 = 1 : 2$ gemischt. Von der obigen Phosphorsäurelösung, welche in 50 ccm die 10.0 g V_2O_5 molekular entsprechende Menge Phosphorpentoxyd enthält, wurden also 100 ccm mit 10.0 g Vanadinpentoxyd abgedampft und geglüht. Die Mischung konnte aber selbst bei Anwendung von zwei Gebläsen nicht zum Schmelzen gebracht werden. Beim Erhitzen im elektrischen Ofen erweichte sie erst bei Weifsglut, kam aber nicht ins Schmelzen. Sie änderte jedoch ihre Farbe. An jenen Stellen, an denen die Mischung mit der Platinschale in Berührung war, und wenigstens teilweise zum Schmelzen kam, verwandelte sie sich in eine schwarze, amorphe Kruste. Der übrige Teil des Gemisches, namentlich die Oberfläche wurde in ein hellblaugrünes Pulver verwandelt. Das hellgrüne Pulver war vollkommen beständig gegen Wasser, Ammoniak und verdünnte Schwefelsäure; die schwarze amorphe Masse wurde durch Ammoniak und verdünnte Schwefel-

[1] Berechnet auf das ursprünglich vorhandene Pentoxyd.

säure verändert: doch wurden beide Substanzen keiner weiteren Untersuchung unterworfen.

Da die Phosphorsäure beim Zusammenschmelzen mit Vanadinsäure ein anderes Resultat ergab, als Borsäure, so war es interessant, ihren Einfluſs auch bei Gegenwart von Alkali kennen zu lernen. Es wurden zu diesem Zwecke die Schmelzen der Tabelle I bei Gegenwart von Phosphorsäure wiederholt. Das Verhältnis von Natriumoxyd und Phosphorsäureanhydrid wurde wie bei den Borsäureschmelzen wieder derart gewählt, daſs sich in der einen Reihe der Schmelzen $Na_2O : P_2O_5 = 1 : \frac{1}{2}$, in der anderen Reihe $Na_2O : P_2O_5 = 1 : 1$ verhielt. Da das sekundäre Natriumphosphat Natrium und Phosphorpentoxyd im Verhältnis $1 : \frac{1}{2}$, das Phosphorsalz $1 : 1$ enthält, so wurden die Schmelzen der ersten Reihe mit sekundärem Natriumphosphat, die der zweiten mit Phosphorsalz und Vanadinpentoxyd ausgeführt. Das Verhältnis von V_2O_5 und Na_2O wurde wie in Tabelle I variiert. Die Untersuchung führte zu den in den Tabellen XXI—XXIV angegebenen Resultaten.

Schmelzen von Vanadinpentoxyd und sekundärem Natriumphosphat.

Die Schmelzen 56—59 inkl. erstarrten krystallinisch unter Sauerstoffentwickelung, ohne jedoch gröſsere Krater auszubilden. Schmelze 60 dagegen erstarrte amorph, glasig, unter minimaler Sauerstoffentwickelung. Mit Wasser geht letztere mit roter Farbe in Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak in Grün umschlägt und dabei geringe Mengen von Vanadylvanadat ausscheidet. Das Filtrat vom Vanadylvanadat ist intensiv blaugrün gefärbt; nach längerem Stehen scheiden sich aus demselben geringe Mengen einer schwarzen Substanz unter

XXI.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Molekulares Verhältnis	Entwickelter Sauerstoff	
	g V_2O_5	g $Na_2HPO_4.12H_2O$	$V_2O_5 : P_2O_5 : Na_2O$	g	ccm[1]
56	10.000	0.9800	$20 : \frac{1}{2} : 1$	0.0472	33.0
57	10.000	1.9600	$10 : \frac{1}{2} : 1$	0.0746	52.2
58	10.000	3.9201	$5 : \frac{1}{2} : 1$	0.0930	65.1
59	10.000	6.5335	$3 : \frac{1}{2} : 1$	0.0888	62.1
60	10.000	9.8003	$2 : \frac{1}{2} : 1$	0.0520	36.4

[1] (0°, 760 mm).

Die Schmelzen Nr. 56—59 gleichen den phosphorsäurefreien Natriumvanadatschmelzen. Schmelze Nr. 60 gibt den gröſseren Teil des Sauerstoffs beim Zusammenschmelzen ab und erstarrt glasig, ohne Gasentwickelung.

Entfärbung der Lösung aus. Durch verdünnte Schwefelsäure werden alle Schmelzen zunächst mit roter Farbe gelöst; in der Kälte allmählich, beim Erwärmen alsbald geht dieselbe in Grün über.

XXII.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : P_2O_5 : Na_2O$	1 g V_2O_5 entwickelte g O
56	0.3710	2.22	40.65	0.00884	1 : 17.31 : 0.45 : 0.90	0.00479
	0.5218	3.03	57.10	0.00884	1 : 17.85 : 0.47 : 0.94	0.00465
57	0.5604	5.05	59.65	0.00884	1 : 10.81 : 0.59 : 1.18	0.00743
	0.6162	5.60	65.60	0.00884	1 : 10.71 : 0.59 : 1.18	0.00749
58	0.4695	4.97	47.25	0.00884	1 : 8.51 : 0.95 : 1.90	0.00923
	0.5487	5.90	55.15	0.00884	1 : 8.35 : 0.93 : 1.86	0.00938
59	0.4562	4.27	42.40	0.00884	1 : 8.93 : 1.66 : 3.32	0.00883
	0.5045	4.77	46.90	0.00884	1 : 8.83 : 1.64 : 3.28	0.00892
60	0.4397	2.20	37.25	0.00884	1 : 15.93 : 4.23 : 8.46	0.00518
	0.5314	2.68	45.00	0.00884	1 : 15.80 : 4.20 : 8.40	0.00522

Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Phosphorsalz.

In gleicher Weise wie bei den Schmelzen mit Natriumphosphat wurde der Einfluss einer doppelt so grofsen Menge Phosphorsäure auf Vanadinsäure bei Gegenwart von Alkali festgestellt. Dabei ergab sich folgendes Resultat: Schmelzen 61 und 62 erstarrten in der Platinschale in kleinen Krystallen unter geringer Sauerstoffentwickelung. In Wasser waren die beiden Schmelzen mit intensiv braunroter Farbe löslich, die auf Zusatz von Ammoniak in Blaugrün umschlug und Vanadylvanadat abschied. Das Filtrat vom Vanadylvanadat war grün gefärbt, und setzte nach längerem Stehen geringe Mengen schwarzer Krystalle ab. In verdünnter Schwefelsäure löste sich die Schmelze rot, nach längerem Stehen oder beim Erwärmen wurde die Lösung grün. Schmelze 63 erstarrte, ohne sichtbar zu spratzen, in der Mitte krystallinisch, am Rande amorph, schwarzgrün. Mit Wasser gab sie eine grüne Lösung, die auf Zusatz von Schwefelsäure intensiv braunrot, beim Erwärmen blaugrün wurde. Mit ammoniakalischem Wasser erfolgte Lösung mit grüner Farbe und Abscheidung von Vanadicovanadat.

Schmelzen 64 und 65 erstarrten beim Erkalten zu einem schwarzen Glase, ohne die Spur einer Sauerstoffentwickelung beim Erstarren zu zeigen. Bei beiden fand jedoch eine deutlich wahrnehmbare Sauerstoffentwickelung während des Schmelzens statt. Die

Schmelzen lösten sich in Wasser intensiv grün, schieden dabei aber eine moosgrüne, amorphe Substanz ab. Die gleiche Erscheinung findet bei Anwendung von ammoniakalischem Wasser statt. Mit verdünnter Schwefelsäure gaben die beiden Schmelzen braunrote, beim Erwärmen grüne Lösungen. Schmelzen 64 und 65 lieferten demnach kein Vanadicovanadat.

XXIII.

Schmelze Nr.	Zusammensetzung		Molekulares Verhältnis	Entwickelter Sauerstoff	
	g V_2O_5	g $NaNH_4HPO_4.4H_2O$	$V_2O_5 : P_2O_5 : Na_2O$	g	ccm[1]
61	10.000	1.1444	20 : 1 : 1	0.0286	20.0
62	10.000	2.2888	10 : 1 : 1	0.0379	26.5
63	10.000	4 5776	5 : 1 : 1	0.1360	95.2
64	10.000	7.6294	3 : 1 : 1	0.1751	122.5
65	10.000	11.4442	2 : 1 : 1	0.0914	64.0

[1] (0°, 760 mm).

Schmelze Nr. 61 und 62 erstarren zu einer blauschwarzen Krystallmasse unter Spratzen. Schmelze Nr. 63 erstarrt ohne Gasentwickelung, teils krystallinisch, teils amorph. Schmelze Nr. 64 und 65 erstarren glasig, ohne Gasentwickelung; der Sauerstoff wird beim Zusammenschmelzen abgegeben.

XXIV.

Schmelze Nr.	Angew. Substanz	Verbraucht ccm $KMnO_4$ für		1 ccm $KMnO_4$ entspricht	Molekulares Verhältnis	1 g V_2O_5 entwickelte
	g	V_2O_4	ges. V	g V_2O_5	$V_2O_4 : V_2O_5 : P_2O_5 : Na_2O$	g O
61	0.3533	1.25	37.95	0.00884	1 : 29.36 : 1.51 : 1.51	0.00289
	0.3524	1.22	37.85	0.00884	1 : 30.02 : 1.55 : 1.55	0.00283
62	0.4178	1.84	43.35	0.00866	1 : 22.56 : 2.36 : 2.36	0.00372
	0.4390	2.00	45.58	0.00866	1 : 21.79 : 2.28 : 2.28	0.00385
63	0.3803	5.61	36.15	0.00866	1 : 5.44 : 1.29 : 1.29	0.01361
	0.4719	6.95	44.90	0.00866	1 : 5.46 : 1.29 : 1.29	0.01358
64	0.3783	6.45	32.10	0.00866	1 : 3.97 : 1.66 : 1.66	0.01763
	0.4262	7.18	36.20	0.00866	1 : 4.04 : 1.68 : 1.68	0.01740
65	0.4213	3.22	31.40	0.00866	1 : 8.75 : 4.88 : 4.88	0.00900
	0.3051	2.40	22.70	0.00866	1 : 8.46 : 4.73 : 4.73	0.00927

Die aus den Schmelzen isolierbaren Alkylvanadylvanadate.

Wenn man die erstarrten Schmelzen des Vanadinpentoxyds mit den Oxyden der einwertigen Metalle mit ammoniakalischem Wasser behandelt, so hinterbleiben dunkelstahlblaue, dunkelbraune oder grünliche nadelförmige Krystalle, die Vanadinpentoxyd, V_2O_5, Vanadintetroxyd, V_2O_4 und Alkali- bzw. Silberoxyd enthalten. Sie sind des-

halb als Alkalivanadyl- oder -vanadicovanadate zu bezeichnen. Diese Vanadylvanadate sind in Wasser ganz unlöslich, werden von verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure fast gar nicht angegriffen, lösen sich aber langsam in verdünnter Schwefelsäure mit grünlich-gelber oder grüner, in konzentrierter mit rotbrauner Farbe auf. In ammoniakalischem Wasser lösen sie sich nur bei Gegenwart von Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd unter Bildung von Alkalivanadaten.

Es lag sehr nahe, die Zusammensetzung der bei den einzelnen Schmelzen erhaltenen Vanadylvanadate zu untersuchen, weil dieselbe einen Aufschluſs über die Ursache des Spratzens geben konnte. Es wurden deshalb alle im vorausgehenden geschilderten Schmelzen mit schwach ammoniakalischem Wasser in der Siedehitze extrahiert, bis das unlösliche Vanadylvanadat unter der Lupe vollkommen einheitlich erschien und darin keine ungelösten Teilchen von Vanadinsäure mehr wahrzunehmen waren; dann wurde wiederholt mit heiſsem Wasser dekantiert, die Vanadicovanadate im Goochtiegel auf einem Papierfilter abgesaugt, mit heiſsem Wasser ausgewaschen und bei ungefähr 100° getrocknet. Unter dem Mikroskope erwiesen sich sämtliche Vanadylvanadate als einheitlich.

Die Analyse dieser Vanadylvanadate wurde in derselben Weise ausgeführt wie die der Schmelzen. Zur Bestimmung des Tetroxyds wurde die abgewogene Substanz in unseren Apparaten in einer Kohlensäureatmosphäre gelöst und der Reduktionswert der grünen schwefelsauren Lösung mit Permanganat ermittelt. Nach der Reduktion mit schwefliger Säure ergab eine zweite Titration mit Permanganat das gesamte Vanadin. Zur Bestimmung des Alkalis wurde das Vanadylvanadat mit starkem ammoniakalischen Wasser übergossen, zur Beschleunigung der Oxydation reinstes Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Lösung wurde das überschüssige Ammoniak weggekocht, ein Tropfen Essigsäure zugesetzt und die Vanadinsäure heiſs mit Bleiacetat im Überschuſs als gelblich-weiſses Bleivanadat gefällt. Das Filtrat vom Bleivanadat wurde, nach Entfernung des überschüssigen Bleiacetats durch Schwefelwasserstoff, unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft, die Ammoniumsalze durch Glühen verjagt und das Alkali als Sulfat gewogen. Doch wurde die Bestimmung des Alkalis, da sie für unsere Zwecke belanglos war, nur in zwei Fällen ausgeführt. So wurde eine Natriumbestimmung in dem Vanadylvanadat 8 der Tabelle XXV auf die eben beschriebene Weise ausgeführt und ergab das Resultat:

Natriumvanadylvanadate aus den Schmelzen von Vanadinpentoxyd und Natriumcarbonat.

XXV.

Vanadyl-vanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angewandte Substanz g	Verbrauch an $KMnO_4$ für V_2O_4 ccm	Verbrauch an $KMnO_4$ für ges. V ccm	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	% V_2O_4	% V_2O_5	% Na_2O (Diff.)	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Na_2O$ (Mittel)
1	graphitgraue Krystalle	0.3034	3.85	29.18	0.01002	11.60	83.67	4.73	1.00 : 6.57 : 1.07
		0.3083	3.93	27.90	0.01002	11.65	83.77	4.58	
2	stahlblaue, stark glänz. Nadeln, in dünnen	0.3051	3.55	29.80	0.01002	10.64	86.22	3.14	1.00 : 7.43 : 0.83
		0.3046	3.50	29.65	0.01002	10.51	86.04	3.45	
3	Blättchen epidotgrün durchscheinend	0.3171	4.15	30.73	0.01002	11.97	84.00	4.03	1.00 : 6.37 : 0.91
		0.3122	4.12	30.22	0.01002	12.07	83.78	4.15	
4	,,	0.3017	4.30	29.14	0.01002	13.03	82.52	4.45	1.00 : 5.72 : 0.91
		0.3105	4.50	30.00	0.01002	13.25	82.30	4.45	
5	,,	0.5079	7.68	47.65	0.0101	13.95	79.48	6.57	1.00 : 5.22 : 1.23
		0.4182	6.31	39.40	0.0101	13.90	79.92	6.18	
6	wie Nr. 2 u. 3, wird mit verd. H_2SO_4 erst braunrot, dann grün	0.3206	5.31	30.76	0.01002	15.14	79.56	5.30	1.00 : 4.78 : 0.93
		0.3109	5.18	29.86	0.01002	15.23	79.55	5.22	
7	braunschwarze Krystalle	0.3153	4.10	28.70	0.01002	11.89	78.19	9.92	1.00 : 6.06 : 2.25
		0.2957	3.78	26.92	0.01002	11.69	78.42	9.89	
8	schmutzig-grün	0.3005	3.25	26.17	0.01002	9.89	76.44	13.67	1.00 : 6.96 : 3.66
		0.3120	3.45	27.18	0.01002	10.11	76.22	13.67	

Angewandte Substanz: 0.7399
Gefunden Na_2SO_4: 0.2450
Berechnet: $\%Na_2O$: 14.46
$\%Na_2O$ als Differenz: 13.67.

Eine Silberbestimmung in dem Vanadylvanadat 15 der Tafel XXVI wurde in folgender Weise ausgeführt: Das Vanadylvanadat wurde in stark ammoniakalischem heifsen Wasser suspendiert, mit verdünntem, reinen Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, dann durch Zusatz von Salpetersäure gelöst, erwärmt, und mit Salzsäure das Silber gefällt und als AgCl gewogen:

Angewandte Substanz: 0.6217
Gefunden AgCl: 0.2240
$\%Ag_2O$: 29.13 (gegenüber 29.35 als Differenz aus den V-Bestimmungen).

Es geht daraus hervor, dafs meine Substanzen nichts anderes als V_2O_4, V_2O_5 und Alkali- bzw. Silberoxyd enthalten können.

Die sämtlichen folgenden Tabellen geben in kürzester Fassung einen Einblick in die Zusammensetzung und Eigenschaften der aus den verschiedenen Schmelzen isolierten Vanadylvanadate.

Silbervanadylvanadate aus den Schmelzen von Vanadinpentoxyd und Silbernitrat.

XXVI.

Vanadylvanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Substanz g	Verbr. an $KMnO_4$ für V_2O_4 ccm	Verbr. an $KMnO_4$ für ges. V ccm	1 ccm $KMnO_4$ entspr. g V_2O_5	% V_2O_4	% V_2O_5	% Ag_2O (Diff.)	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Ag_2O$ (Mittel)
10	spröde, stahlblaue, glänz.	0.2479	2.90	22.95	0.00941	10.04	76.11	13.85	1.00 : 6.76 : 0.97
		0.1824	2.22	16.90	0.00941	10.43	75.74	13.83	
11	Krystalle, in verd. H_2SO_4 schwerlöslich	0.2675	2.98	25.08	0.00941	9.56	77.75	12.69	1.00 : 7.40 : 0.96
		0.2957	3.30	27.70	0.00941	9.58	77.59	12.83	
12		0.2650	3.54	24.03	0.00941	11.46	72.76	15.78	1.00 : 5.77 : 0.99
		0.2742	3.69	24.84	0.00941	11.55	72.59	15.86	
13		0.1786	2.73	16.73	0.00896	12.49	70.20	17.31	1.00 : 5.13 : 1.00
		0.2303	3.51	21.52	0.00896	12.45	70.04	17.51	
14		0.2502	3.47	22.11	0.00941	11.90	70.11	17.99	1.00 : 5.37 : 1.09
		0.2549	3.53	22.49	0.00941	11.88	70.00	18.12	
15	graphitgraue Nadeln	0.2667	1.99	20.20	0.00941	6.40	64.25	29.35	1.00 : 9.08 : 3.27
		0.2548	1.93	19.30	0.00941	6.50	64.15	29.35	
16	braune Krystalle	0.2683	0.46	17.90	0.00941	1.47	61.17	37.36	1.00 : 38.5 : 18.5
		0.2674	0.45	17.83	0.00941	1.44	61.16	37.40	

Kaliumvanadylvanadate aus den Schmelzen von Vanadinpentoxyd und Kaliumcarbonat.

XXVII.

Vanadylvanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Subst. g	Verbrauch an $KMnO_4$ für V_2O_4 ccm	Verbrauch an $KMnO_4$ für ges. V ccm	1 ccm $KMnO_4$ entspr. g V_2O_5	% V_2O_4	% V_2O_5	% K_2O (Diff.)	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : K_2O$ (Mittel)
18	gelbgrüne, sehr feine Nadeln	0.2820	2.51	27.10	0.00939	7.62	81.87	10.51	1.00 : 9.80 : 2.43
		—	—	—	—	—	—	—	
19		0.2992	2.32	28.96	0.00939	6.64	83.60	9.76	1.00 : 11.46 : 2.61
		0.2376	1.85	22.96	0.00939	6.66	83.43	9.91	
20	Nr. 23 grünschwarz	0.2736	2.99	28.20	0.00896	8.93	82.52	8.55	1.00 : 8.43 : 1.67
		0.2628	2.88	27.13	0.00896	8.95	82.64	8.41	
21	Nr. 24 braunrote Kryst.; mit verd. H_2SO_4 zuerst rot, dann mit grüner Farbe löslich	0.3256	2.72	31.79	0.00939	7.15	83.83	9.02	1.00 : 10.70 : 2.22
		0.2483	2.07	24.25	0.00939	7.14	83.87	8.99	
22		0.2637	2.35	24.78	0.00939	7.63	79.87	12.50	1.00 : 9.52 : 2.88
		0.2511	2.25	23.60	0.00939	7.67	79.87	12.46	
23		0.2583	3.21	23.84	0.00939	10.67	74.96	14.37	1.00 : 6.35 : 2.36
		0.2523	3.19	23.27	0.00939	10.82	74.77	14 41	
24		0.2033	1.36	17.81	0.00939	5.72	75.97	18.31	1.00 : 12.16 : 5.66
		0.2600	1.73	22.78	0.00939	5.69	76.02	18.29	

Lithiumvanadylvanadate aus den Schmelzen von Vanadinpentoxyd und Lithiumcarbonat.

XXVIII.

Vanadylvanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Subst. g	Verbr. an $KMnO_4$ für V_2O_4 ccm	Verbr. an $KMnO_4$ für ges. V ccm	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	% V_2O_4	% V_2O_5	% Li_2O (Diff.)	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Li_2O$
31	schwarzgrüne Nadeln, in verd. H_2SO_4 ziemlich leicht löslich	0.2394	3.43	23.10	0.00939	12.27	77.34	10.39	1.00 : 5.75 : 4.69
		—	—	—	0.00939	—	—	—	
32		0.2659	2.91	25.93	0.00939	9.37	81.25	9.38	1.00 : 7.87 : 5.47
		0.2873	3.18	28.05	0.00939	9.48	81.28	9.24	
33	braune Nadeln; mit verd. H_2SO_4 werden sie rot u. lösen sich dann mit grüner Farbe	0.2640	2.77	25.76	0.00939	8.98	81.77	9.25	1.00 : 8.39 : 5.79
		0.2706	2.79	26.38	0.00939	8.83	81.85	9.32	
34		0.2551	2.36	24.73	0.00939	7.92	82.34	9.74	1.00 : 9.48 : 6.79
		0.2536	2.35	24.60	0.00939	7.93	82.38	9.69	
35	schwarzgrüne Krystalle	0.2653	3.66	26.32	0.00939	11.81	80.30	7.89	1.00 : 6.23 : 3.83
		0.2743	3.75	27.20	0.00939	11.71	80.27	8.02	
36	„	0.2604	3.71	25.78	0.00939	12.20	79.58	8.22	1.00 : 5 96 : 3.74
		0.2564	3.64	25.35	0.00939	12.15	79.58	8.27	

Schmelze Nr. 37 ist in Wasser löslich und hinterläfst kein Vanadylvanadat.

Natriumvanadylvanadate aus den Schmelzen von Vanadinpentoxyd, Natriumcarbonat und Bortrioxyd.

XXIX.

Vanadylvanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Subst. g	Verbr. ccm $KMnO_4$ für V_2O_4 ccm	Verbr. ccm $KMnO_4$ für ges. V ccm	1 ccm $KMnO_4$ entspricht g V_2O_5	% V_2O_4	% V_2O_5	% Na_2O (Diff.)	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Na_2O$ (Mittel)
46	Zeigen das Aussehen und die Eigenschaften der aus den borsäurefreien Natriumvanadatschmelzen erhaltenen Vanadylvanadate.	0.3244	3.70	31.06	0.01002	10.43	86.34	3.23	1.00 : 7.49 : 0.85
		0.2962	3.43	28.86	0.01002	10.58	86.04	3.38	
47		0.3021	3.34	29.42	0.01002	10.11	86.52	3.37	1.00 : 7.81 : 0.88
		0.3066	3.40	29.89	0.01002	10.14	86.59	3.27	
48		0.3141	4.80	30.25	0.01002	13.97	81.14	4.89	1.00 : 5.28 : 0.96
		0.2982	4.57	28.64	0.01002	14.01	80.85	5.14	
49		0.3128	4.93	31.86	0.00919	13.21	79.09	7.70	1.00 : 5.42 : 1.55
		0.3045	4.87	31.00	0.00919	13.40	78.89	7.71	
50		0.3001	3.30	28.62	0.00919	9.21	77.51	13.28	1.00 : 7.56 : 3.81
		0.3113	3.52	29.70	0.00919	9.47	77.26	13.27	
51		0.3032	2.64	32.45	0.00919	7.29	90.29	2.42	1.00 : 11.54 : 0.91
		0.2991	2.50	31.98	0.00919	7.01	90.54	2.45	
52		0.3103	3.60	32.97	0.00919	9.72	86.95	3.33	1.00 : 8.23 : 0.93
		0.3101	3.54	32.95	0.00919	9.57	87.04	3.39	
53		0.3055	4.79	32.10	0.00919	13.14	82.12	4.74	1.00 : 5.70 : 0.96
		0.3071	4.82	32.28	0.00919	13.15	82.12	4.73	
54		0.3156	5.18	32.55	0.00919	13.76	79.67	6.57	1.00 : 5.27 : 1.28
		0.2950	4.86	30.42	0.00919	13.81	79.59	6.60	
55		0.3069	2.94	29.52	0.00919	8.03	79.56	12.41	1.00 : 9.05 : 4.12
		0.2320	2.22	22.35	0.00919	8.02	79.71	12.27	

Natriumvanadylvanadate aus den Schmelzen von Vanadinpentoxyd, mit sekundärem Natriumphosphat bzw. Phosphorsalz.

XXX.

Vanadylvanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Subst. g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspr. g V_2O_5	% V_2O_4	% V_2O_5	% Na_2O (Diff.)	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Na_2O$ (Mittel)
56	braunschwarze glänzende Kryst.	0.3022	2.40	32.23	0.00919	6.65	90.68	2.67	1.00 : 12.50 : 1.08
		0.3097	2.44	33.03	0.00919	6.60	90.74	2.66	
57	stahlblaue glänzende Nadeln	0.2965	3.07	31.47	0.00919	8.67	87.99	3.34	1.00 : 9.28 : 1.05
		0.3881	4.00	41.15	0.00919	8.64	87.94	3.42	
58		0.3003	4.18	31.60	0.00919	11.66	83.88	4.46	1.00 : 6.55 : 1.01
		0.3007	4.20	31.68	0.00919	11.70	83.95	4.35	

XXX (Fortsetzung).

Vanadyl-vanadat aus Schmelze Nr.	Aussehen	Angew. Subst. g	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für V_2O_4	Verbrauchte ccm $KMnO_4$ für ges. V	1 ccm $KMnO_4$ entspr. g V_2O_5	% V_2O_4	% V_2O_5	% Na_2O (Diff.)	Molekulares Verhältnis $V_2O_4 : V_2O_5 : Na_2O$ (Mittel)
59		0.3036	4.96	31.69	0.00919	13.69	80.88	5.43	1.00 : 5.39 : 1.06
		0.2983	4.88	31.16	0.00919	13.71	80.93	5.36	
60		0.2177	4.03	22.25	0.00899	15.18	75.25	9.57	1.00 : 4.52 : 1.69
		—	—	—	—	—	—	—	
61	graphitgraue glänzende Kryst.	0.3186	4.10	34.20	0.00899	10.55	84.95	4.50	1.00 : 7.37 : 1.15
		0.2974	3.80	31.90	0.00899	10.48	84.96	4.56	
62	blauschwarze glänzende Kryst.	0.2888	4.36	30.10	0.00899	12.38	80.14	7.48	1.00 : 5.94 : 1.64
		0.2975	4.45	30.98	0.00899	12.27	80.18	7.55	
63	tiefschwarze Krystalle	0.3015	5.52	30.68	0.00919	15.34	76.66	8.00	1.00 : 4.61 : 1.40
		0.3042	5.60	31.65	0.00899	15.10	77.00	7.90	

Aus den glasigen Schmelzen Nr. 64 und 65 konnten keine Vanadylvanadate erhalten werden.

Was nun die Natur der erhaltenen Vanadylvanadate betrifft, so läfst sich aus den vorstehenden Analysen nichts Sicheres darüber sagen. Die meisten Analysen stimmen nicht auf Formeln mit einfachen ganzen Zahlenverhältnissen. Es ist jedenfalls anzunehmen, dafs in diesen Verbindungen das Vanadintetroxyd die Rolle einer Basis spielt. (Übrigens lassen sich auch unter dieser Voraussetzung keine einfachen Formeln aufstellen.) Sie sind wahrscheinlich als eine andere Klasse von Verbindungen zu betrachten als die aus wässeriger Lösung erhaltenen Alkalivanadylvanadate. Eine gleichzeitige Untersuchung, die C. Starke über diese letzteren ausgeführt hat, hat ergeben, dafs die aus wässeriger Lösung erhaltenen Alkalivanadylvanadate als Vanadate zu betrachten sind, in denen ein Teil des Vanadinpentoxyds durch Vanadintetroxyd vertreten ist. Das Vanadintetroxyd spielt also in diesen aus wässeriger Lösung erhaltenen Vanadylvanadaten die Rolle eines säurebildenden Oxyds. Es mufs späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, festzustellen, ob Vanadintetroxyd in Vanadylvanadaten sowohl als Säure, als auch als Basis fungieren kann.

Übersicht über die erhaltenen Resultate.

Von allen daraufhin untersuchten Oxyden geben nur die Oxyde (bzw. Carbonate, Phosphate, Nitrate usw.) der ausschliefslich einwertigen Metalle der 1. Gruppe des periodischen Systems mit Vanadin-

pentoxyd Schmelzen, welche beim Erstarren unter Bildung von Vanadylvanadaten spratzen.

In den Figuren 2 und 3 sind der Hauptsache nach die Resultate meiner Untersuchungen über das Spratzen der sauren Vanadate einwertiger Metalle graphisch dargestellt. Zu den einzelnen Figuren ist folgendes zu bemerken:

Figur 2 zeigt die Sauerstoffentwickelung bei den Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Lithiumcarbonat, Rubidium- und Cäsiumcarbonat und Silbernitrat. Diese Tabelle gibt an, wieviel Sauerstoff von je 10 g Vanadinpentoxyd in den Schmelzen von je 1 Mol. Me_2O mit 1, 2, 3,.. 10, 20 Mol. Vanadinpentoxyd entwickelt wird. Aus der graphischen Darstellung geht hervor, dafs die stärkste Sauerstoffentwickelung die Natriumschmelzen zeigen. Fast ebenso stark ist die der Silberschmelzen. Diese Analogie zwischen Natrium und Silber ist jedenfalls sehr bemerkenswert.

Bei den Schmelzen, die Kalium enthalten, beträgt die Sauerstoffentwickelung nur ungefähr $^1/_3$ von der der analogen Natriumschmelzen; bei denen, die Rubidium und Cäsium enthalten, ist sie noch weiter reduziert; sie beträgt etwa $^1/_5$ von der der Natriumschmelzen. Es ist also bei den Schmelzen, die die drei Alkalimetalle, Kalium, Rubidium und Cäsium enthalten, eine deutliche Abnahme der Sauerstoffentwickelung mit der Zunahme des Atomgewichtes der Basis zu bemerken. Allerdings trifft diese Behauptung nicht zu auf das Verhalten der Lithiumschmelzen. Das Lithium entwickelt im Maximum nicht mehr Sauerstoff als das Kalium im günstigsten Falle. Aber das Maximum der Sauerstoffentwickelung ist beim Lithium gänzlich verschoben; es liegt beim Verhältnis $Li_2O : V_2O_5 = 1 : 2$, während es bei den übrigen Alkalimetallen und beim Silber bei dem Verhältnis $Me_2O : V_2O_5 = 1 : 5$ (6) liegt.

Die Kurvenbilder der Fig. 2 geben übrigens eine bemerkenswerte Erklärung dafür, dafs auch reines, geschmolzenes Vanadinpentoxyd immer noch einen geringen Gehalt an Tetroxyd enthält. Denn aus den Kurven geht hervor, dafs selbst dann, wenn das Verhältnis $Me_2O : V_2O_5$ sehr klein geworden ist, die Sauerstoffentwickelung beim Erstarren der Schmelze noch immer nicht $= O$ geworden ist. Es müssen deshalb schon ganz geringe Spuren von Alkalien in der Vanadinsäure einen, wenn auch geringen Tetroxydgehalt der Schmelze bedingen.

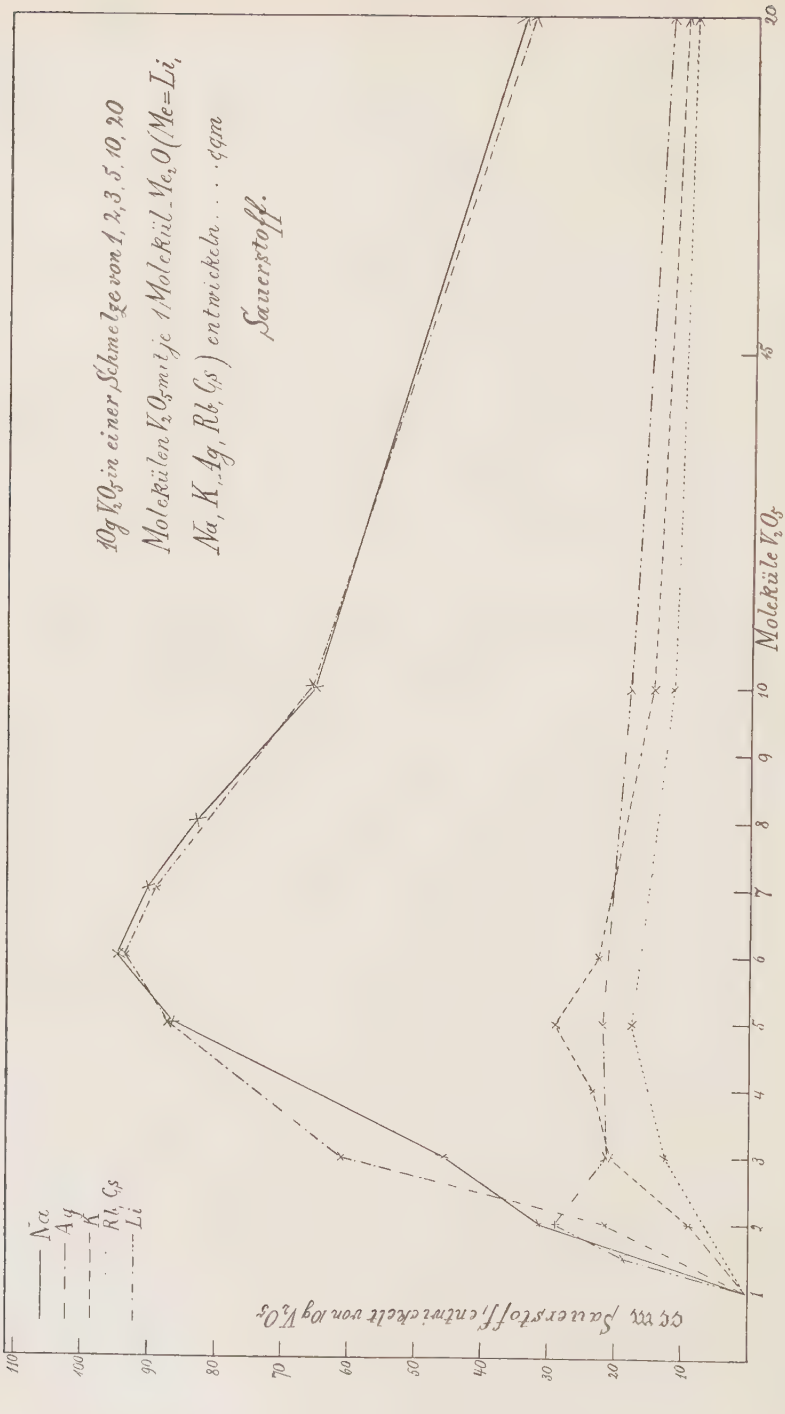
10g V2O5 in einer Schmelze von 1, 2, 3, 5, 10, 20
Molekülen V2O5 mit je 1 Molekül MexO (Me=Li, Na, K, Ag, Rb, Cs) entwickeln . . . ccm Sauerstoff.
Na
Ag
K
Rb, Cs
Li
ccm Sauerstoff, entwickelt von 1g V2O5
Moleküle V2O5

Fig. 2.

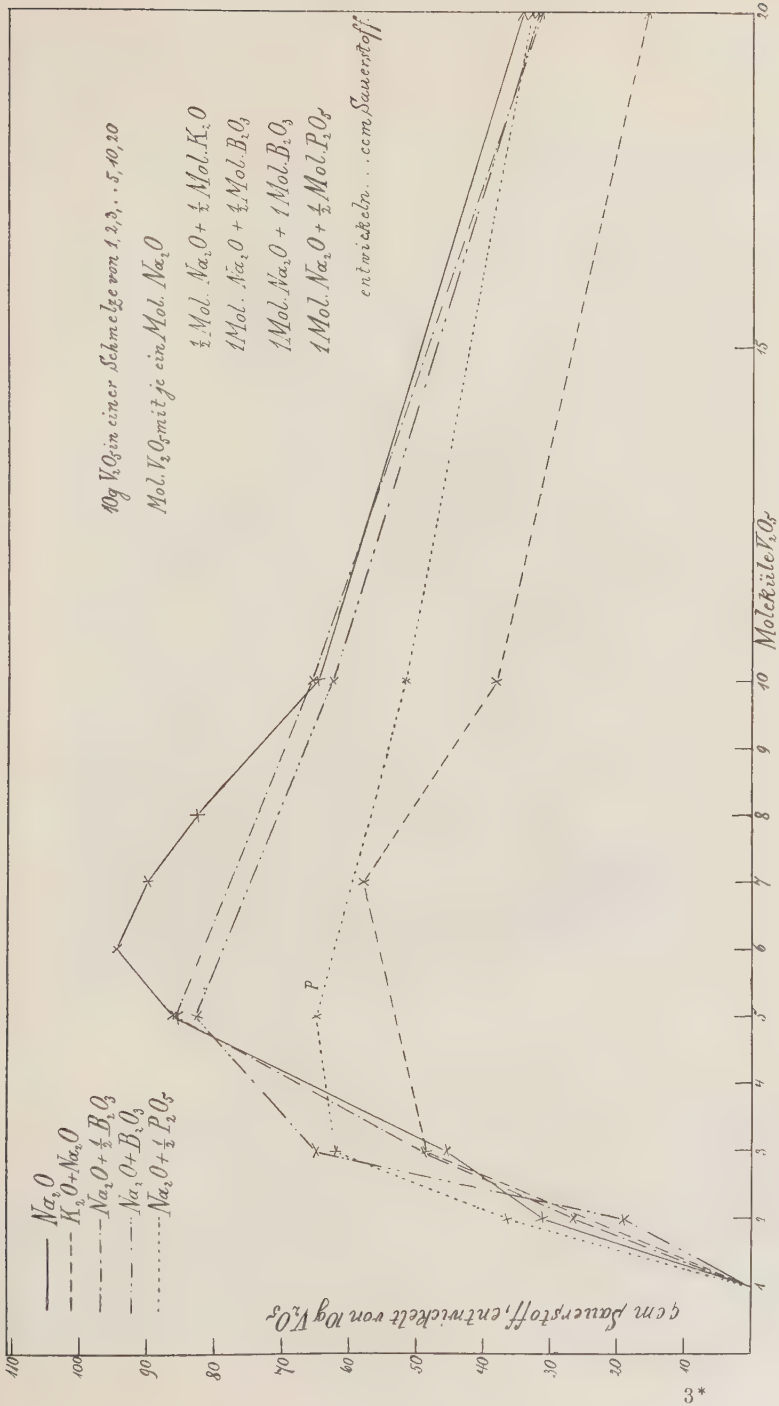
Na₂O
K₂O+Na₂O
Na₂O+½B₂O₃
Na₂O+B₂O₃
Na₂O+½P₂O₅
40g V₂O₅ in einer Schmelze von 1, 2, 3, . . 5, 10, 20
Mol. V₂O₅ mit je ein Mol. Na₂O
½ Mol. Na₂O + ½ Mol. K₂O
1 Mol. Na₂O + ½ Mol. B₂O₃
1 Mol. Na₂O + 1 Mol. B₂O₃
1 Mol. Na₂O + ½ Mol. P₂O₅
entwickelte . . . ccm Sauerstoff
ccm Sauerstoff, entwickelt von 10g V₂O₅
Molekile V₂O₅
P
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
15
20

Fig. 3.

Fig. 3 zeigt, wie sich die Sauerstoffentwickelung der Natriumschmelzen ändert, wenn ein Teil des Natriums durch Kalium ersetzt wird. Es wird nämlich die Sauerstoffentwickelung der Natriumschmelzen durch die Gegenwart des Kaliums heruntergedrückt. Sie liegt ungefähr in der Mitte zwischen der Sauerstoffentwickelung der

Fig. 4.

reinen Natrium- und der reinen Kaliumschmelzen. Sie zeigt ferner, dafs der Borsäuregehalt der Natriumschmelzen keinen nennenswerten Einflufs auf die Sauerstoffentwicklung der Schmelzen ausübt.

Kurve *P* der Fig. 3 stellt die Sauerstoffentwickelung einer Schmelze von ($Na_2O + \frac{1}{2}P_2O_5$) mit steigenden Mengen Vanadinpentoxyd dar. Für die Sauerstoffentwickelung der Schmelzen von ($Na_2O + P_2O_5$) mit steigenden Mengen Vanadinpentoxyd wurde keine Kurve eingetragen; die Sauerstoffentwickelung der letzteren Schmelzen läfst sich nicht mit den übrigen vergleichen, da das Gas nicht beim

Erstarren (also Abkühlen der Schmelzen), sondern beim Erhitzen abgegeben wird.

Fig. 5.

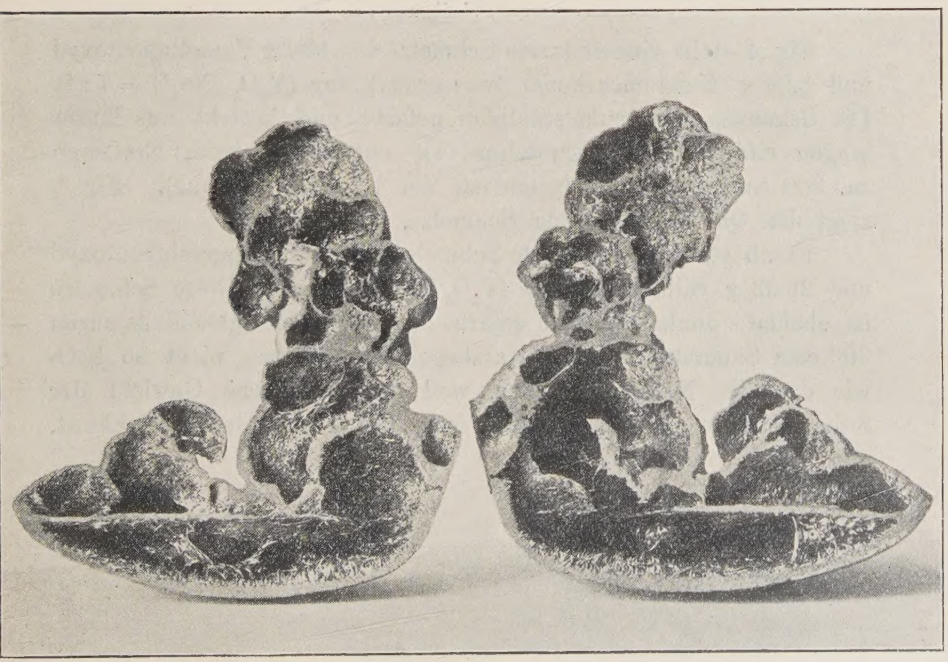

Fig. 6.

Zum Schlusse füge ich noch die Abbildung von zwei Spratzkegeln bei, nicht nur, weil wohl viele Fachgenossen noch keine Gelegenheit hatten, spratzende Vanadinschmelzen zu sehen, sondern auch, weil diese Abbildungen vielleicht für Mineralogen und Geologen von Interesse sind.

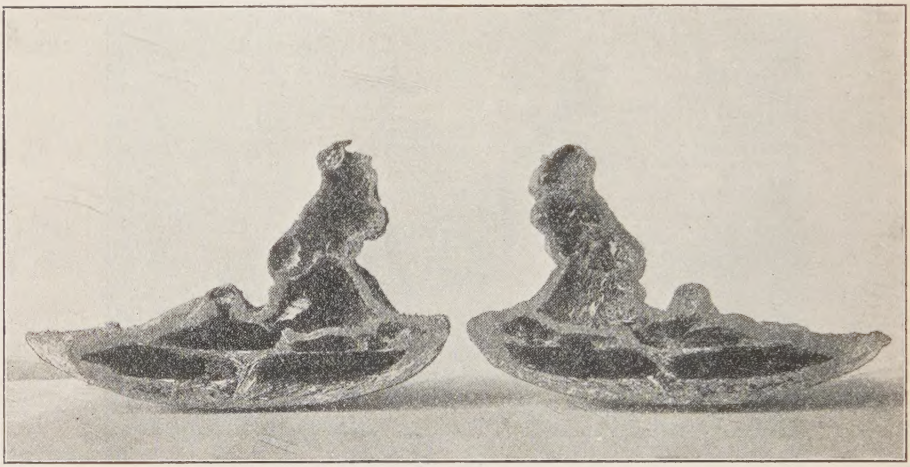

Fig. 7.

Fig. 4 stellt eine erstarrte Schmelze von 100 g Vanadinpentoxyd und 8.29 g Natriumcarbonat (wasserfrei) dar ($V_2O_5 : Na_2O = 7 : 1$). Die Schmelze ist dunkelstahlblau gefärbt und besteht aus lauter langen nadelförmigen Krystallen; sie entwickelte beim Erstarren ca. 900 ccm Sauerstoff (gemessen bei 0° und 760 mm). Fig. 6 zeigt den Querschnitt dieser Schmelze.

Fig. 5 stellt die erstarrte Schmelze von 100 g Vanadinpentoxyd und 26.62 g Silbernitrat dar ($V_2O_5 : Ag_2O = 7 : 1$). Diese Schmelze ist ebenfalls dunkelstahlblau gefärbt und entwickelte gleichfalls gegen 900 ccm Sauerstoff. Der Spratzkegel ist indessen nicht so hoch wie der der Natriumschmelze, weil das spezifische Gewicht der Silberschmelze ein viel gröfseres ist. Fig. 7 zeigt den Querschnitt.

Lebenslauf.

Geboren am 10. Februar 1878 zu Augsburg, besuchte ich die Volksschule und das Gymnasium zu Freising, lernte in der Hofapotheke zu Freising Pharmazie und konditionierte in Cannstatt und Bremen. Im Oktober 1901 kam ich an die Universität München, studierte Pharmazie und nach dem im Mai 1903 zurückgelegten pharmazeutischen Staatsexamen Chemie. Ich besuchte die Vorlesungen von A. v. Baeyer, Hilger, Goebel, Roentgen und arbeitete bei v. Baeyer, Hilger und Paul, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.